

Rec'd PCT/PTO 28 DEC 2004  
PCT/JP 03/09306 #2

21.08.03

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

REC'D 10 OCT 2003

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2002年10月16日

出 願 番 号  
Application Number: 特願2002-301567

[ST. 10/C]: [JP2002-301567]

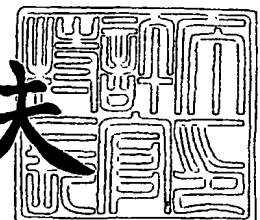
出 願 人  
Applicant(s): 鐘淵化学工業株式会社

**PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 9月26日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 OSK-4921

【提出日】 平成14年10月16日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08L 77/00  
C08K 3/00

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府摂津市鳥飼西 5-5-35-509

【氏名】 大野 良貴

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県川西市向陽台 1-2-54

【氏名】 鈴木 紀之

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府高槻市柱本新町 30-9

【氏名】 宮野 淳司

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県三田市富士が丘 6-14-8

【氏名】 目加田 哲雄

【特許出願人】

【識別番号】 000000941

【氏名又は名称】 鐘淵化学工業株式会社

【代表者】 武田 正利

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 005027

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

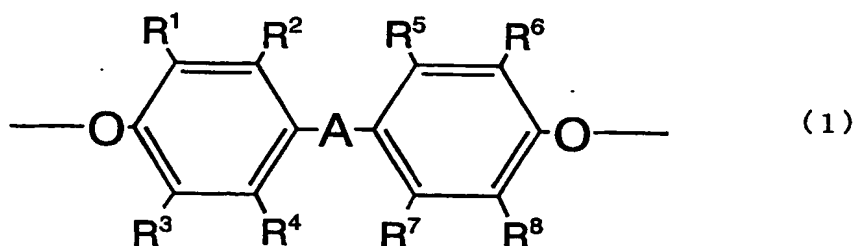
【書類名】 明細書

【発明の名称】 熱可塑性樹脂組成物およびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ポリアミド樹脂およびスチレン系樹脂、ポリエーテル化合物で処理された膨潤性雲母を含有する熱可塑性樹脂組成物であって、前記ポリエーテル化合物が、下記一般式 (1) :

【化 1】

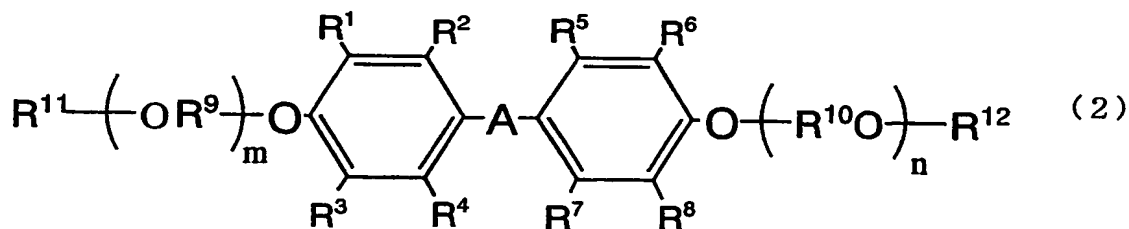


(式中、—A—は、—O—、—S—、—SO—、—SO<sub>2</sub>—、—CO—、炭素数 1～20 のアルキレン基、または炭素数 6～20 のアルキリデン基であり、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、および R<sup>8</sup>は、いずれも水素原子、ハロゲン原子、または炭素数 1～5 の 1 価の炭化水素基であり、それらはそれぞれ同一であっても異なっても良い。)

で表される構造を有する事を特徴する熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 2】 前記ポリエーテル化合物が下記一般式 (2) :

【化 2】



(式中、—A—は、—O—、—S—、—SO—、—SO<sub>2</sub>—、—CO—、炭素数 1～20 のアルキレン基、または炭素数 6～20 のアルキリデン基であり、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、および R<sup>8</sup>は、いずれも水素原子、ハロゲン原子、または炭素数 1～5 の 1 価の炭化水素基であり、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>はいずれも炭素数 1～

5の2価の炭化水素基であり、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ はいずれも水素原子、炭素数1～20の1価の炭化水素基であり、それらはそれぞれ同一であっても異なっても良い。 $m$ および $n$ はオキシアルキレン単位の繰り返し単位数を示し、 $2 \leq m+n \leq 50$ である。)

で表される構造を有する事の特徴する、請求項1に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項3】 前記ポリアミド樹脂およびスチレン系樹脂、前記ポリエーテル化合物で処理された膨潤性雲母を混練することによって得られる、請求項1または2に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項4】 前記熱可塑性樹脂組成物中の膨潤性雲母の等価面積円直径

[D] が3000 Å以下であるものの比率が20%以上である、請求項1、2または3に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項5】 前記熱可塑性樹脂組成物中で、膨潤性雲母の等価面積円直径[D]の平均値が5000 Å以下である、請求項1、2、3または4に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項6】 前記ポリアミド樹脂組成物中で、膨潤性雲母の平均層厚が500 Å以下である事の特徴とする、請求項1、2、3、4または5に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項7】 前記ポリアミド樹脂組成物中で、膨潤性雲母の最大層厚が2000 Å以下である事の特徴とする、請求項1、2、3、4、5または6に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項8】 前記ポリアミド樹脂組成物中で、膨潤性雲母の単位比率当たりの粒子数[N]値が30以上である事の特徴とする、請求項1、2、3、4、5、6または7に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項9】 前記ポリアミド樹脂組成物中で、膨潤性雲母の平均アスペクト比(層長さ/層厚の比)が10～300である、請求項1、2、3、4、5、6、7または8に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項10】 請求項1に記載のポリアミド樹脂組成物を熔融混練することにより得ることを特徴とする、熱可塑性樹脂組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、ポリアミド樹脂およびスチレン系樹脂、特定のポリエーテル化合物で処理された膨潤性雲母を含有する熱可塑性樹脂組成物に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

ポリアミド樹脂は耐熱性、耐薬品性、耐候性、機械的特性、電気的特性等に優れる為、射出成形材料、繊維、フィルムとして多くの工業的用途に使用されている。しかしながら、結晶性が高いために、肉厚が薄い成形体や肉厚が不均一で形状が複雑な成形体などを射出成形すると反りが生じて成形体が変形したり、ヒケが生じ成形体の外観を損なったり、吸水率が高く吸水した場合に機械的特性や耐熱性の低下、成形体の変形などの問題があった。

## 【0003】

その様な問題に対して、一般的に種々の無機粒子の配合による改良やポリカーボネート系樹脂やスチレン系樹脂、ポリフェニレン系樹脂などの非晶性樹脂とのアロイ化が試みられてきた。しかしながら、それによって製品の表面性外観や耐熱性が損なわれたり、あるいは繊維状無機物が配向することによって異方性が生じ、やはり成形体の変形する問題があった。

## 【0004】

成形体の変形などの無機粒子の欠点は、一般に無機粒子の分散不良や分散粒子サイズが大きすぎることに起因するものと考えられており、無機粒子を微分散化する技術が望まれていた。

## 【0005】

無機粒子の中でも膨潤性粘土化合物をポリアミド樹脂に微分散させたポリアミド樹脂組成物が開示されている（特開昭62-74957号公報、特開平2-69562号公報、特開平6-80873号公報、特開平6-228435号公報、特開平11-349811号公報、特開平6-248176号公報、特開平8-283567号公報、特開平9-241505号公報、特開2001-2913号公報）。これらの技術はポリアミド樹脂の重合時にモンモリロナイト等の膨

潤性粘土化合物を添加して得られるものである。しかしながら粘土化合物によって重合物の熔融粘度が高まり、重合の攪拌不良が起こる。従って重合法では数%程度の少量しか粘土化合物を用いることができないために、製品設計が制限されていた。また、難燃剤や安定剤等の副原料をコンパウンディングするには工程を余分に設ける必要があるなど工程が煩雑になること等、改善が望まれていた。

#### 【0006】

上記技術の別の問題としては、膨潤性粘土化合物の均一微分散化のために用いられる表面処理剤として有機アンモニウム塩が採用されている点である。有機アンモニウム塩はポリアミド樹脂の加工温度で長時間滞留すると劣化を起こし、機械物性や靱性などの品質低下の原因となっていた。この点でも改善が望まれていた。

#### 【0007】

一方、押出によってポリアミド樹脂に膨潤性粘土化合物を微分散させたポリアミド樹脂組成物の開示もある（特開平8-319417号公報、特開2000-212432号公報、特開2000-290500号公報、特開2001-302845号、国際公開97-11998号公報など）。しかしながら、上記の発明では分散が不十分であるので物性への改善効果が不十分であった。また、粘土化合物の表面処理剤として有機アンモニウム塩が採用されている為に加工中に劣化を起こす可能性があり、機械物性や靱性などの品質低下の原因となっていた。さらに上記発明の中で特開2000-212432号では末端が封止されたナイロンが必須あること、国際公開97-11998号ではビシクロ環を有する有機アンモニウム塩が必須であることから、工業的に不適であった。

#### 【0008】

上記の方法とは別に、膨潤性粘土化合物の層を劈開し易くして微分散化し易くする技術として、ポリビニルピロリドン等の高分子化合物（インターカラントポリマー）を層状ケイ酸塩の層間にインターカレートして層間化合物とする技術（特開平9-118518号）が開示されている。しかしながら、この発明では、層間化合物は開示されているものの、該層間化合物を劈開してポリアミド樹脂へ微分散化する技術は開示されておらず、ポリアミド樹脂中に膨潤性粘土化合物を

微分散させる事は困難であった。

【0009】

一方、熱可塑性樹脂中で膨潤性粘土化合物の層を劈開して微分散化するためには、膨潤性粘土化合物を水溶性化合物で処理して粘土層間化合物にする事が特に有効であるという技術がある（特開平10-259016号公報、特開平10-310420号公報）。該技術によって、表面性の低下を生じることなく、弾性率や耐熱性を高めることができたが、各種物性をさらに高めることに加え、射出成形時の反り及びヒケ性を改善すること、吸水率の低減への強い要求があった。

【0010】

また、ポリアミド樹脂とスチレン系樹脂とのアロイ化する方法として、ABS樹脂とのブレンド、すなわちポリアミド/ABSアロイ（特公昭38-23476号）やABS樹脂との相溶性を改良する方法として、不飽和カルボン酸をスチレン、アクリロニトリルと共に共重合してなる変性共重合体を配合する方法（特開昭63-179957号、特開昭64-158号）などが開示されている。

【0011】

さらに、無機充填剤および特定スチレン系樹脂によるアロイ化による方法（特開平4-120167、特開平4-332758、特開平8-143768、特開平9-217006）、層状ケイ酸塩の共存下で重合したポリアミドとABSの組み合わせによる方法（特開平8-3439）、微細分散した層状ケイ酸塩含有ポリアミドと特定なスチレン系化合物、タルクとの組み合わせによる方法（特開2000-212431）、膨潤性フッ素雲母系鉱物を含有するポリアミドとスチレン系硬質ポリマー及び熱可塑性エラストマーとの組み合わせによる方法（特開平9-12873）が開示されている。

【0012】

しかしながら、いずれも表面外観（表面性、低ヒケ性）が得られなかったり、吸水により機械的特性や熱特性に悪影響を及ぼしたり、優れた耐熱性が得られないなど、これら技術では優れた成形体の外観、変形、耐熱性、機械的特性を兼備することができなかった。

【0013】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的はこのような従来の問題を改善し、機械的物性、寸法安定性、表面外観（表面性、低ヒケ性）、耐熱性に優れた熱可塑性樹脂組成物を提供することにある。

## 【0014】

## 【課題を解決するための手段】

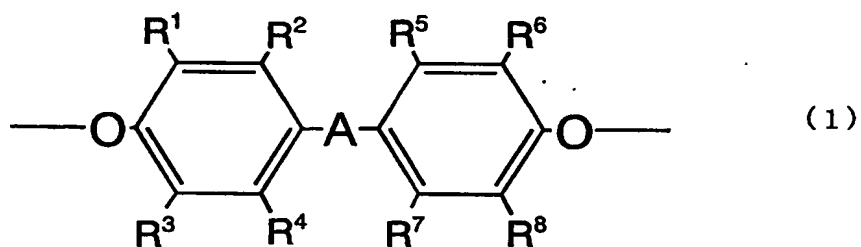
本発明者らは、上記目的を達成する為に鋭意検討した結果、特定のポリエーテル化合物で処理した膨潤性雲母が、押出によってポリアミド樹脂とスチレン系樹脂とからなる樹脂組成物中に均一微分散し、優れた特性を有する熱可塑性樹脂組成物を完成させるに至った。

## 【0015】

即ち、本発明の第一は、ポリアミド樹脂およびスチレン系樹脂、ポリエーテル化合物で処理された膨潤性雲母を含有する熱可塑性樹脂組成物であって、前記ポリエーテル化合物が、下記一般式（1）：

## 【0016】

## 【化3】



（式中、-A-は、-O-、-S-、-SO-、-SO<sub>2</sub>-、-CO-、炭素数1～20のアルキレン基、または炭素数6～20のアルキリデン基であり、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、およびR<sup>8</sup>は、いずれも水素原子、ハロゲン原子、または炭素数1～5の1価の炭化水素基であり、それらはそれぞれ同一であっても異なっても良い。）

で表される構造を有する事の特徴する、熱可塑性樹脂組成物に関する。

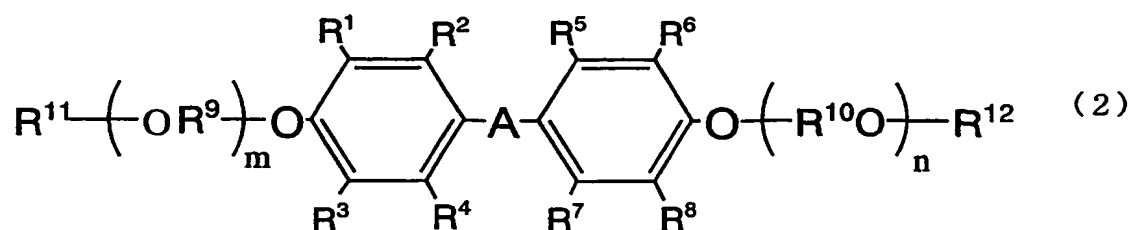
## 【0017】

好ましい実施態様としては、前記ポリエーテル化合物が下記一般式（2）：



【0018】

【化4】



(式中、 $-A-$ は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、炭素数1～20のアルキレン基、または炭素数6～20のアルキリデン基であり、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、および $R^8$ は、いずれも水素原子、ハロゲン原子、または炭素数1～5の1価の炭化水素基であり、 $R^9$ 、 $R^{10}$ はいずれも炭素数1～5の2価の炭化水素基であり、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ はいずれも水素原子、炭素数1～20の1価の炭化水素基であり、それらはそれぞれ同一であっても異なっても良い。 $m$ および $n$ はオキシアルキレン単位の繰り返し単位数を示し、 $2 \leq m+n \leq 50$ である。)

で表される構造を有する事を特徴する、前記に記載の熱可塑性樹脂組成物に関する。

【0019】

より好ましい実施態様としては、前記ポリアミド樹脂およびスチレン系樹脂、前記ポリエーテル化合物で処理された膨潤性雲母を混練することによって得られる、前記いずれか1項に記載の熱可塑性樹脂組成物に関する。

【0020】

さらに好ましい実施態様としては、熱可塑性樹脂組成物中の膨潤性雲母の等価面積円直径 $[D]$ が3000Å以下である膨潤性雲母の比率が20%以上である、前記いずれか1項に記載の熱可塑性樹脂組成物に関する。

【0021】

とくに好ましい実施態様としては、前記熱可塑性樹脂組成物中で、膨潤性雲母の等価面積円直径 $[D]$ の平均値が5000Å以下である、前記いずれか1項に記載の熱可塑性樹脂組成物に関する。

**【0022】**

さらに好ましい実施態様としては、前記熱可塑性樹脂組成物中で、膨潤性雲母の平均層厚が500 Å以下である事を特徴とする、前記いずれか1項に記載の熱可塑性樹脂組成物に関する。

**【0023】**

さらに好ましい実施態様としては、前記熱可塑性樹脂組成物中で、膨潤性雲母の最大層厚が2000 Å以下である事を特徴とする、前記いずれか1項に記載の熱可塑性樹脂組成物に関する。

**【0024】**

さらに好ましい実施態様としては、前記熱可塑性樹脂組成物中で、膨潤性雲母の単位比率当たりの粒子数[N]値が30以上である事を特徴とする、前記いずれか1項に記載の熱可塑性樹脂組成物に関する。

**【0025】**

さらに好ましい実施態様としては、前記熱可塑性樹脂組成物中の膨潤性雲母の平均アスペクト比（層長さ／層厚の比）が10～300である、前記いずれか1項に記載の熱可塑性樹脂組成物に関する。

**【0026】**

また、本発明の第2は、前記熱可塑性樹脂組成物を溶融混練することにより得ることを特徴とする、熱可塑性樹脂組成物の製造方法に関する。

**【0027】****【発明の実施の形態】**

本発明で用いられるポリアミド樹脂とは、主鎖中にアミド結合（ $\text{—NHCO—}$ ）を含み加熱溶融できる重合体である。具体例としては、ポリカプロアミド（ナイロン6）、ポリテトラメチレンアジパミド（ナイロン46）、ポリヘキサメチレンアジパミド（ナイロン66）、ポリヘキサメチレンセバカミド（ナイロン610）、ポリヘキサメチレンドデカミド（ナイロン612）、ポリウンデカメチレンアジパミド（ナイロン116）、ポリウンデカンアミド（ナイロン11）、ポリドデカンアミド（ナイロン12）、ポリトリメチルヘキサメチレンテレフタルアミド（ナイロンTMHT）、ポリヘキサメチレンイソフタルアミド（ナイロ

ン6 I)、ポリヘキサメチレンテレフタル/イソフタルアミド(ナイロン6 T/6 I)、ポリビス(4-アミノシクロヘキシル)メタンドデカミド、(ナイロンPACM12)、ポリビス(3-メチル-4-アミノシクロヘキシル)メタンドデカミド(ナイロンジメチルPACM12)、ポリメタキシリレンアジパミド(ナイロンMXD6)、ポリウンデカメチレンテレフタルアミド(ナイロン11 T)、ポリウンデカメチレンヘキサヒドロテレフタルアミド(ナイロン11 T(H))およびこれらの共重合ポリアミド、混合ポリアミドなどがある。中でもとくに好ましくはナイロン6、ナイロン46、ナイロン66、ナイロン11、ナイロン12およびこれらの共重合ポリアミド、混合ポリアミドである。芳香族ポリアミド樹脂類であってもよい。これらポリアミド樹脂の分子量は特に制限はないが、通常、25℃の濃硫酸中で測定した相対粘度が0.5~5.0の範囲の物が好ましく用いられる。

#### 【0028】

上記のポリアミド樹脂は単独で、または組成あるいは成分の異なるもの及び/または相対粘度の異なるものを2種以上組み合わせて使用し得る。

#### 【0029】

前記ポリアミド樹脂の中では、強度、弾性率、コスト等の点から、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン46、MXDナイロンが好ましく用いられる。

#### 【0030】

本発明で用いられるスチレン系樹脂としては、例えばポリスチレン、ゴム変性ポリスチレン(HIPS樹脂)、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ゴム質重合体-アクリロニトリル共重合体(ABS樹脂、AES樹脂、AAS樹脂、ACS樹脂)などが挙げられる。これらは2種以上用いることもできる。さらにこれらのスチレンの一部、及び/又はアクリロニトリルの一部又は全部が、 $\alpha$ -メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-t-ブチルスチレン、(メタ)アクリル酸のメチル、エチル、プロピル、n-ブチルなどのエステル化合物、マレイミド、N-メチルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N-フェニルマレイミド等のマレイミド系単量体等のスチレンと共重合可能なビニル系単量体で置換されているものも含まれる。好ましくはABS樹脂、ポリスチレン

、HIPS樹脂、AES樹脂、AAS樹脂、ACS樹脂、MBS樹脂等が用いられ、特に好ましくは、スチレンの一部を不飽和カルボン酸単量体で置換したABS樹脂、ポリスチレンが用いられる。不飽和カルボン酸単量体としては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などが挙げられ、1種または2種以上用いることができる。特にメタクリル酸が好ましい。

#### 【0031】

スチレン系樹脂の製造法に制限はなく、塊状重合法、懸濁重合法、乳化重合法、塊状-懸濁重合法などの通常の方法を用いることができる。

#### 【0032】

本発明で用いられるスチレン系樹脂は、本発明の効果を損なわない限り特に制限されるものではないが、本発明で得られる熱可塑性樹脂組成物の物性バランスとポリアミドとの相溶性、経済的観点から特に好ましく用いられる不飽和カルボン酸変性ABS樹脂としての例は、芳香族ビニル化合物40～80重量%、シアニ化ビニル化合物15～50重量%、不飽和カルボン酸化合物0.1～20重量%、他の共重合可能なビニル系化合物0～30重量%からなる不飽和カルボン酸含有共重合体と、平均粒子径0.01～5.0 $\mu$ mのジエン系ゴム30～95重量%の存在下にビニル系化合物70～5重量%をグラフト重合して得られるグラフト共重合体とからなる不飽和カルボン酸変性ABSが挙げられる。

#### 【0033】

不飽和カルボン酸変性ABSに用いられる不飽和カルボン酸含有共重合体の芳香族ビニル化合物が80重量%を越えると耐薬品性、耐衝撃性が低下する場合があります、40重量%未満では成形加工性が低下する場合があります。シアニ化ビニル化合物が50重量%を越えると成形加工時の熱安定性が低下、あるいは加熱による着色が激しくなる場合があります、15重量%未満では耐薬品性、耐衝撃性が低下する場合があります。また不飽和カルボン酸化合物が20重量%を越えると成形加工時の熱安定性が低下、あるいは加熱による着色が激しくなる場合があります、0.1重量%未満ではポリアミドとの相溶性が得られず、成形品表面に層状剥離等を生ずる場合があります。他の共重合可能なビニル系化合物が30重量%を越えると、耐熱性と耐衝撃性とのバランスが不十分となる場合があります。

## 【0034】

不飽和カルボン酸含有共重合体で使用される芳香族ビニル化合物としては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、クロルスチレン、メチルスチレンなどが例示される。特に耐熱性を向上させる観点から、 $\alpha$ -メチルスチレンの使用が好ましい。シアン化ビニル化合物としては、アクリロニトリル、メタアクリロニトリル等が例示される。不飽和カルボン酸化合物としてはアクリル酸、メタクリル酸等が挙げられる。さらに他の共重合可能なビニル系化合物としては、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、メチルアクリレート、エチルアクリレートのようなメタアクリル酸、アクリル酸のアルキルエステル、マレイミドやフェニルマレイミドのようなマレイミド系化合物等が例示される。上記芳香族ビニル化合物、シアン化ビニル化合物、不飽和カルボン酸化合物、その他共重合可能なビニル系化合物は、それぞれ単独又は2種以上の組み合わせで用いられる。

## 【0035】

不飽和カルボン酸含有共重合体は、例えば次のようにして製造することができる。即ち、 $\alpha$ -メチルスチレンを水、乳化剤とともに先に仕込み、十分に乳化状態にしたのち、アクリロニトリル及びその他の単量体を極少量ずつ連続的に滴下し、重合系内では $\alpha$ -メチルスチレンが常に80重量%以上、好ましくは90重量%以上の $\alpha$ -メチルスチレン大過剰量にしておくことにより、目的とする共重合体を得ることができる。この場合、不飽和カルボン酸化合物は、 $\alpha$ -メチルスチレンとともに先に仕込んでも、アクリロニトリルと混合して追加してもよい。また先仕込みと追加に分割して仕込むことも可能である。また $\alpha$ -メチルスチレンの一部を追加することもできる。この場合、先に仕込む $\alpha$ -メチルスチレンの量は全モノマー100重量部のうち50重量部以上、90重量部以下が好ましい。該共重合体を製造する際、 $\alpha$ -メチルスチレンが90重量%を越えると耐薬品性、耐衝撃性が低下し、60重量%未満では耐熱変形性が低下する場合があるので好ましくない。

## 【0036】

グラフト共重合体は、平均粒子径0.01~5.0 $\mu$ mのジエン系ゴム30~95重量%の存在下に共重合可能なビニル系化合物70~5重量%をグラフト共

重合させてなるグラフト共重合体が好ましく用いられる。ジエン系ゴムが95重量%を越えると耐衝撃性、耐油性が低下する場合があります、30重量%未満では耐衝撃性が低下する場合があります。グラフト共重合可能なビニル系化合物としては芳香族ビニル化合物、シアン化ビニル化合物、不飽和カルボン酸アルキルエステル化合物、不飽和カルボン酸化合物及びその他のビニル系化合物を用いることができる。芳香族ビニル化合物、シアン化ビニル化合物、不飽和カルボン酸化合物は、不飽和カルボン酸含有共重合体で用いられるものと同じものが使用できる。不飽和カルボン酸アルキルエステル化合物としては、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、メチルアクリレート、エチルアクリレート等が例示できる。その他共重合可能なビニル系化合物としては、マレイミドやフェニルマレイミド等のマレイミド系化合物等が例示される。これらは、いずれも単独又は2種以上の組み合わせで用いられる。

#### 【0037】

グラフト共重合体で使用されるジエン系ゴムには、平均粒子径0.01~5.0  $\mu\text{m}$ のものが好ましく用いられる。平均粒子径0.02~2.0  $\mu\text{m}$ のものが特に好ましい。0.01  $\mu\text{m}$ 未満のものを用いた場合は熱可塑性樹脂組成物の耐衝撃性が十分でない場合があったり、5.0  $\mu\text{m}$ を越えるものを用いた場合は熱可塑性樹脂組成物の成形体外観が劣る場合がある。さらに、衝撃強度を向上する目的で、小粒子ジエン系ゴムラテックスを凝集肥大化させたジエン系ゴムラテックスを使用することができる。小粒子ジエン系ゴムラテックスを凝集肥大化する方法としては、従来公知の方法、例えば酸性物質を添加する方法（特公昭42-3112、特公昭55-19246、特公平2-9601、特開昭63-117005、特開昭63-132903、特開平7-157501、特開平8-259777）、酸基含有ラテックスを添加する方法（特開昭56-166201、特開昭59-93701、特開平1-126301、特開平8-59704、特開9-217005）等を採用することができ、特に制限はない

不飽和カルボン酸含有共重合体及びグラフト共重合体は、好ましくは乳化重合によって得られるが、必ずしも乳化重合に限定されない。例えば塊状重合、懸濁重合、溶液重合及びそれらの組合せ、即ち乳化-懸濁重合、乳化-塊状重合が挙

げられる。乳化重合は通常の方法が適用可能である。即ち、前記化合物を水性媒体中、ラジカル開始剤の存在下に反応させればよい。その際、前記化合物を混合物として使用しても、また必要に応じ、分割して使用してもよい。さらに、前記化合物の添加方法としては一度に全量仕込んでも、また逐次添加してもよく、特に制限されるものではない。ラジカル開始剤としては、過硫酸カリ、過硫酸アンモニウム、キュメンハイドロパーオキサイド、パラメンタンハイドロパーオキサイド等の水溶性又は油溶性の過酸化物を例示することができ、これらは単独又は2種以上組み合わせて用いられる。その他、重合促進剤、重合度調節剤、乳化剤も公知の乳化重合法で使用されているものを適宜選択して使用してもよい。

#### 【0038】

得られたラテックスから乾燥樹脂を得る方法は公知の方法でよい。その際、不飽和カルボン酸含有共重合体及びグラフト共重合体のラテックスを混合した後、乾燥樹脂を得てもよく、別々に樹脂を得て粉末状態で混合してもよい。ラテックスから樹脂を得る方法としては、例えばラテックスに塩酸、硫酸、酢酸等の酸、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、硫酸アルミニウム等の金属塩を加え、ラテックスを凝固したのち、脱水、乾燥する方法が用いられる。以上のようにして製造された不飽和カルボン酸含有共重合体とグラフト共重合体の混合樹脂はA B S樹脂の特性を保持しながら、なおかつポリアミド樹脂との高い相溶性を発現できるものである。

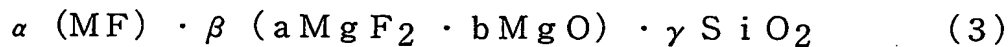
#### 【0039】

本発明で用いられるポリアミド樹脂とスチレン系樹脂の構成割合は、特に制限されるものではないが耐熱性と耐衝撃性などの特性バランスの観点から、好ましくは95:5~5:95、更に好ましくは90:10~30:70、特に好ましくは85:15~45:55である。

#### 【0040】

本発明で用いられる膨潤性フッ素雲母は、タルクとナトリウムおよび／またはリチウムの珪フッ化物またはフッ化物を含む混合物を加熱処理することにより得る事ができる。その具体的な方法は特開平2-149415号公報に開示された方法がある。すなわち、タルクにナトリウムイオンおよび／またはリチウムイオ

ンをインターカレーションして膨潤性雲母を得る方法である。この方法ではタルクに珪フッ化物および／またはフッ化物を混合し、約700～1200℃で処理することによって得られる。本発明で用いる膨潤性素雲母は特にこの方法で製造されたものが好ましい。膨潤性雲母を得るには、珪フッ化物またはフッ化物を構成する金属はナトリウムあるいはリチウムとすることが必要である。これらは単独でも併用してもよい。タルクと混合する珪フッ化物および／またはフッ化物の量は混合物全体の10～35重量%が好ましく、この範囲を外れる場合は膨潤性雲母の生成率が低下する。上記方法で製造された膨潤性雲母は一般式として下式(3)で表される構造を有する。



(ただし、Mはナトリウムまたはリチウムを表し、 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 、 $a$ および $b$ は各々係数を表し、 $0.1 \leq \alpha \leq 2$ 、 $2 \leq \beta \leq 3.5$ 、 $3 \leq \gamma \leq 4$ 、 $0 \leq a \leq 1$ 、 $0 \leq b \leq 1$ 、 $a + b = 1$ である)

また本発明で用いる膨潤性雲母を製造する工程において、アルミナ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )を少量配合し、生成する膨潤性雲母の膨潤性を調整することも可能である。

#### 【0041】

これらは、水、水と任意の割合で相溶する極性溶媒、及び水と該極性溶媒の混合溶媒中で膨潤する性質を有する物である。本発明でいう膨潤性とは、膨潤性雲母が上記極性分子を層間に吸収することにより層間距離が拡がり、あるいは更に膨潤することにより劈開する特性である。膨潤性雲母の例としては、リチウム型テニオライト、ナトリウム型テニオライト、リチウム型四ケイ素雲母、及びナトリウム型四ケイ素雲母等、またはこれらの置換体、誘導体、あるいはこれらの混合物が挙げられる。前記膨潤性雲母の初期の凝集状態、つまり膨潤前の膨潤性雲母における底面間隔はおおよそ10～17 Åであり、膨潤前の膨潤性雲母の平均粒径は約1000～1000000 Åである。

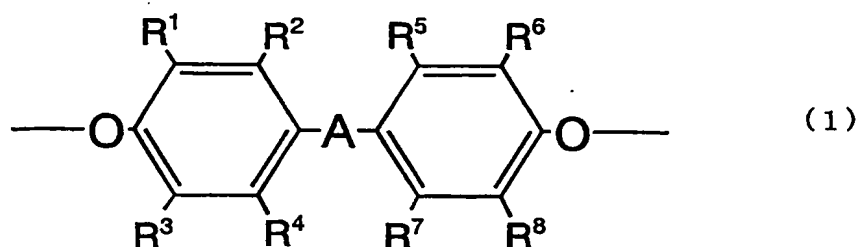
#### 【0042】

本発明で用いられるポリエーテル化合物とは、ポリオキシエチレンやポリオキシエチレンーポリオキシプロピレン共重合体などのようなポリオキシアルキレン化合物の側鎖および／または主鎖中に下記一般式(1)



【0043】

【化5】



(1)

(式中、 $-A-$ は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、炭素数1～20のアルキレン基、または炭素数6～20のアルキリデン基であり、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、および $R^8$ は、いずれも水素原子、ハロゲン原子、または炭素数1～5の1価の炭化水素基であり、それらはそれぞれ同一であっても異なっても良い。)

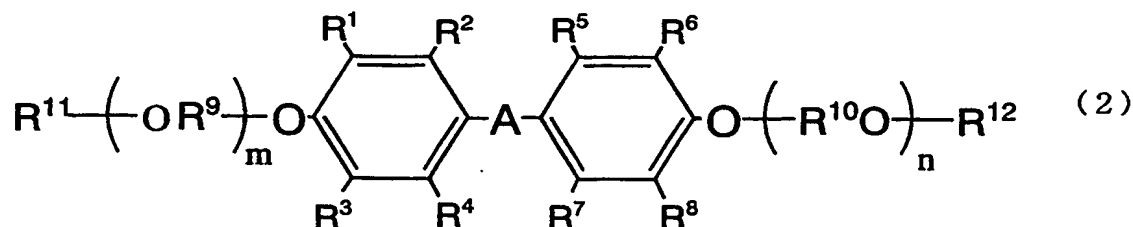
で表される構造を有するものである。

【0044】

上記ポリエーテル化合物の中では、下記一般式(2)：

【0045】

【化6】



(2)

(式中、 $-A-$ は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、炭素数1～20のアルキレン基、または炭素数6～20のアルキリデン基であり、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、および $R^8$ は、いずれも水素原子、ハロゲン原子、または炭素数1～5の1価の炭化水素基であり、 $R^9$ 、 $R^{10}$ はいずれも炭素数1～5の2価の炭化水素基であり、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ はいずれも水素原子、炭素数1～20の1価の炭化水素基であり、それらはそれぞれ同一であっても異なっても良い。 $m$ および $n$ はオキシアルキレン単位の繰り返し単位数を示し、 $2 \leq m+n \leq$

50である。)

で表される構造を有するものが熱安定性、層状化合物の分散性、入手の容易さの点から特に好ましく用いられ得る。

#### 【0046】

上記のポリエーテル化合物には、官能基を有していても良く、ポリアミド樹脂や膨潤性雲母に悪影響を与えない限りにおいて任意の官能基であり得る。該置換基の例としては、飽和または不飽和の一価または多価の脂肪族炭化水素基、エステル結合で結合している基、エポキシ基、アミノ基、カルボキシ基、末端にカルボニル基を有する基、アミド基、メルカプト基、スルホン基結合で結合している基、スルフィニル結合で結合している基、ニトロ基、ニトロソ基、ニトリル基、ハロゲン原子および水酸基などが挙げられる。これらの内の1種で置換されていても良く、2種以上で置換されていても良い。

#### 【0047】

前記ポリエーテル化合物が水または水を含有する極性溶媒に可溶であれば、ポリエーテル化合物中の置換基の組成比は特に制限されるものではない。具体的には、例えば、室温の水100gに対する溶解度が好ましくは1g以上であり、より好ましくは2g以上であり、さらに好ましくは5g以上であり、とくに好ましくは10g以上であり、もっとも好ましくは20g以上である。

#### 【0048】

上記の極性溶媒とは、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール類、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール等のグリコール類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド等のアミド化合物、その他の溶媒としてピリジン、ジメチルスルホキシドやN-メチルピロリドン等が挙げられる。又、炭酸ジメチルや炭酸ジエチルような炭酸ジエステルも使用できる。これらの極性溶媒は単独で用いても良く2種類以上組み合わせて用いても良い。

#### 【0049】

前記ポリエーテル化合物の使用量は、膨潤性雲母とポリアミド樹脂、スチレン

系樹脂との親和性、熱可塑性樹脂組成物中での膨潤性雲母の分散性が十分に高まるように調製し得る。必要であるならば、異種の官能基を有する複数種のポリエーテル化合物を併用し得る。従って、前記ポリエーテル化合物の使用量は一概に数値で限定されるものではないが、前記膨潤性雲母 100 重量部に対する前記ポリエーテル化合物の配合量の下限値は、好ましくは 1 重量部であり、さらに好ましくは 2 重量部であり、より好ましくは 5 重量部である。前記ポリエーテル化合物量の下限値が 1 重量部未満であると前記膨潤性雲母の微分散化効果が充分で無くなる傾向がある。上限値は特にないが、膨潤性雲母 100 重量部に対してポリエーテル化合物の配合量が 200 重量部を超えてもまた、膨潤性雲母の微分散化効果が充分でなくなる傾向があるため、200 重量部より多く使用する必要はない。

#### 【0050】

本発明において、前記ポリエーテル化合物で前記膨潤性雲母を処理する方法は特に限定されないが、例えば、以下に示した方法で行い得る。

#### 【0051】

まず、膨潤性雲母と分散媒を攪拌混合する。前記分散媒とは水または水を含有する極性溶媒を意図する。

#### 【0052】

膨潤性雲母と分散媒との攪拌の方法は特に限定されないが、例えば、従来公知の湿式攪拌機を用いて行われる。該湿式攪拌機としては、攪拌翼が高速回転して攪拌する高速攪拌機、高剪断速度がかかっているローターとステーター間の間隙で試料を湿式粉碎する湿式ミル類、硬質媒体を利用した機械的湿式粉碎機類、ジェットノズルなどで試料を高速度で衝突させる湿式衝突粉碎機類、超音波を用いる湿式超音波粉碎機などが挙げられる。より効率的に混合したい場合は、攪拌の回転数を 1000 rpm 以上、好ましくは 1500 rpm 以上、より好ましくは 2000 rpm 以上にするか、あるいは 500 (1/s) 以上、好ましくは 1000 (1/s) 以上、より好ましくは 1500 (1/s) 以上の剪断速度を加える。回転数の上限値は約 25000 rpm であり、剪断速度の上限値は約 5000 (1/s) である。上限値よりも大きい値で攪拌を行ったり、剪断を加え

てもそれ以上変わらない傾向があるため、上限値よりも大きい値で攪拌を行う必要はない。また、混合に要する時間は、好ましくは1～10分以上である。次いで、ポリエーテル化合物を加えてから更に攪拌を続け、十分に混合する。混合の方法は、従来公知の混練機でもなし得る。混練機はバッチ式および連続式があり、バッチ式混練機は例えば、開放形のロール、密閉形のバンバリータイプ混練機やニーダタイプ混練機が挙げられ、連続式混練機は例えば、単軸ロータ式混練機、2軸ロータ式混練機、単軸スクリュウ混練機、2軸スクリュウ混練機、多軸スクリュウ混練機などが挙げられる。その後、乾燥して必要に応じて粉体化する。

#### 【0053】

膨潤性雲母に由来する熱可塑性樹脂組成物の灰分率の下限値は、代表的には0.5重量%であり、好ましくは1.0重量%と成るように調製され、灰分率の上限値は、代表的には50重量%であり、好ましくは40重量%であり、更に好ましくは30重量%と成るように調製される。灰分率の下限値が0.5重量%未満であると機械的特性、反りの改善効果が不十分となる場合があり、上限値が50重量%を超えると成形体の機械的強度などが損なわれる場合がある。

#### 【0054】

本発明の熱可塑性樹脂組成物中で分散している膨潤性雲母の構造は、使用前の膨潤性雲母が有していたような、層が多数積層した $\mu\text{m}$ サイズの凝集構造とは全く異なる。すなわち、ポリエーテル化合物で処理される事によって、層同士が劈開し、互いに独立して細分化する。その結果、膨潤性雲母は熱可塑性樹脂組成物中で非常に細かく互いに独立した薄板状で分散し、その数は、使用前の膨潤性雲母に比べて著しく増大する。この様な薄板状の膨潤性雲母の分散状態は以下に述べる等価面積円直径 $[D]$ 、アスペクト比（層長さ／層厚の比率）、分散粒子数、最大層厚及び平均層厚で表現され得る。

#### 【0055】

まず、等価面積円直径 $[D]$ を、顕微鏡などで得られる像内で様々な形状で分散している個々の膨潤性雲母の該顕微鏡像上での面積と等しい面積を有する円の直径であると定義する。その場合、熱可塑性樹脂組成物中に分散した膨潤性雲母のうち、等価面積円直径 $[D]$ が $3000\text{ \AA}$ 以下である膨潤性雲母の数の比率は

20%以上であり、好ましくは35%以上であり、さらに好ましくは50%以上であり、特に好ましくは65%以上である。等価面積円直径[D]が3000Å以下である比率が20%未満であると熱可塑性樹脂組成物の機械的特性や反りの改良効果が充分でなくなる場合がある。また、本発明の熱可塑性樹脂組成物中で、膨潤性雲母の等価面積円直径[D]の平均値は5000Å以下であり、好ましくは4500Å以下であり、さらに好ましくは4000Å以下であり、特に好ましくは3500Å以下である。等価面積円直径[D]の平均値が5000Åより大きいと熱可塑性樹脂組成物の機械的特性や反りの改良効果が十分でなくなり、また成形品の表面外観も損なわれる場合がある。下限値は特にないが、おおよそ100Å未満では効果はほとんど変わらなくなるので、100Å未満にする必要はない。

#### 【0056】

等価面積円直径[D]の測定は、溶融混練物や射出成形品あるいは熱プレス品を顕微鏡などを用いて撮影した像上で、100個以上の膨潤性雲母の層を含む任意の領域を選択し、画像処理装置などを用いて画像化して計算機処理することによって定量化できる。

#### 【0057】

本発明の平均アスペクト比は、樹脂中に分散した膨潤性雲母の層長さ／層厚の比の数平均値であると定義すれば、本発明の熱可塑性樹脂組成物中で、膨潤性雲母の平均アスペクト比の下限値は10であり、好ましくは20であり、更に好ましくは30である。膨潤性雲母の平均アスペクト比が10未満であると、本発明の熱可塑性樹脂組成物の機械的特性などの改善効果が十分に得られない場合がある。また、アスペクト比は300より大きくても効果はそれ以上変わらないため、平均アスペクト比を300より大きくする必要はない。

#### 【0058】

また、[N]値を、熱可塑性樹脂組成物の面積100 $\mu\text{m}^2$ 中に存在する、膨潤性雲母の単位重量比率当たりの分散粒子数であると定義すれば、本発明の熱可塑性樹脂組成物における膨潤性雲母の[N]値は、30以上であり、好ましくは45以上であり、より好ましくは60以上である。上限値は特にないが、[N]

値が1000程度を越えると、それ以上効果は変わらないので、1000より大きくする必要はない。[N] 値は、例えば、次のようにして求められ得る。すなわち、熱可塑性樹脂組成物を約 $50\mu\text{m}$ ～ $100\mu\text{m}$ 厚の超薄切片に切り出し、該切片をTEM等で撮影した像上で、面積が $100\mu\text{m}^2$ の任意の領域に存在する膨潤性雲母の粒子数を、用いた膨潤性雲母の重量比率で除することによって求められ得る。あるいは、TEM像上で、100個以上の粒子が存在する任意の領域（面積は測定しておく）を選んで該領域に存在する粒子数を、用いた膨潤性雲母の重量比率で除し、面積 $100\mu\text{m}^2$ に換算した値を[N] 値としてもよい。従って、[N] 値は熱可塑性樹脂組成物のTEM写真等を用いることにより定量化できる。

#### 【0059】

また、平均層厚を、薄板状で分散した膨潤性雲母の層厚みの数平均値であると定義すれば、本発明の熱可塑性樹脂組成物中で、膨潤性雲母の平均層厚の上限値は好ましくは $500\text{\AA}$ 以下であり、より好ましくは $450\text{\AA}$ 以下であり、さらに好ましくは $400\text{\AA}$ 以下である。平均層厚が $500\text{\AA}$ より大きいと、本発明の熱可塑性樹脂組成物の機械的特性などの改良効果が十分に得られない場合がある。平均層厚の下限値は特に限定されないが、 $50\text{\AA}$ 以下にしてもそれ以上は効果は変わらないので、 $50\text{\AA}$ 以下にする必要はとくにない。。

#### 【0060】

また、最大層厚を、本発明の熱可塑性樹脂組成物中に薄板状に分散した膨潤性雲母の層厚みの最大値であると定義すれば、膨潤性雲母の最大層厚の上限値は、好ましくは $2000\text{\AA}$ 以下であり、より好ましくは $1800\text{\AA}$ 以下であり、さらに好ましくは $1500\text{\AA}$ 以下である。最大層厚が $2000\text{\AA}$ より大きいと、本発明の熱可塑性樹脂組成物の機械的特性、表面外観のバランスが損なわれる場合がある。膨潤性雲母の最大層厚の下限値は特に限定されないが、好ましくは $100\text{\AA}$ 以上、より好ましくは $150\text{\AA}$ 以上であり、更に好ましくは $200\text{\AA}$ 以上である。

#### 【0061】

層厚および層長さは、本発明の熱可塑性樹脂組成物を加熱溶融した後に、熱ブ

レス成形あるいは延伸成形して得られるフィルム、および熔融樹脂を射出成形して得られる薄肉の成形品等を、顕微鏡等を用いて撮影される像から求めることができる。すなわち、いま仮に、X-Y面上に上記の方法で調製したフィルムの、あるいは肉厚が約0.5～2mm程度の薄い平板状の射出成形した試験片を置いたと仮定する。上記のフィルムあるいは試験片をX-Z面あるいはY-Z面と平行な面で約50 $\mu$ m～100 $\mu$ m厚の超薄切片を切り出し、該切片を透過型電子顕微鏡などを用い、約4～10万倍以上の高倍率で観察して求められ得る。測定は、上記の方法で得られた透過型電子顕微鏡の像上において、100個以上の膨潤性雲母を含む任意の領域を選択し、画像処理装置などで画像化し、計算機処理する事等により定量化できる。あるいは、定規などを用いて計測しても求めることもできる。

#### 【0062】

本発明の熱可塑性樹脂組成物中において、膨潤性雲母の分散状態は、ポリアミド樹脂とスチレン系樹脂の極性及び膨潤性雲母の種類、ポリエーテル化合物の種類によって異なる。膨潤性雲母の個数密度が各樹脂相に均一である場合、膨潤性雲母の個数密度がスチレン系樹脂相に比べポリアミド相に高密度で存在する場合、スチレン系樹脂相に高密度で存在する場合があるが、耐熱性及び機械的特性のバランスから膨潤性雲母が熱可塑性樹脂組成物中のポリアミド樹脂相に高密度で分散することが好ましい。

#### 【0063】

本発明の熱可塑性樹脂組成物の製造方法は特に制限されるものではなく、例えば、ポリアミド樹脂とスチレン系樹脂、ポリエーテル化合物で処理した膨潤性雲母とを、種々の一般的な混練機を用いて熔融混練する方法をあげることができる。混練機の例としては、一軸押出機、二軸押出機、ロール、バンバリーミキサー、ニーダーなどが挙げられ、特に、剪断効率の高い混練機が好ましい。ポリアミド樹脂とスチレン系樹脂、ポリエーテル化合物で処理した膨潤性雲母とは、上記の混練機に一括投入して熔融混練しても良いし、あるいは予めポリアミド樹脂と膨潤性雲母を熔融状態にし、スチレン系樹脂を添加して熔融混練しても良い。

#### 【0064】

本発明の熱可塑性樹脂組成物には、必要に応じて、ポリブタジエン、アクリルゴム、アイオノマー、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体、天然ゴム、塩素化ブチルゴム、 $\alpha$ -オレフィンの単独重合体、2種以上の $\alpha$ -オレフィンの共重合体（ランダム、ブロック、グラフトなど、いずれの共重合体も含み、これらの混合物であっても良い）、またはオレフィン系エラストマーなどの耐衝撃性改良剤を添加することができる。これらは無水マレイン酸等の酸化合物、またはグリシジルメタクリレート等のエポキシ化合物で変性されていても良い。また、機械的特性などの特性を損なわない範囲で、他の任意の熱可塑性樹脂あるいは熱硬化性樹脂、例えば、不飽和ポリエステル樹脂、ポリエステルカーボネート樹脂、液晶ポリエステル樹脂、ポリオレフィン樹脂、熱可塑性ポリエステル樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリサルホン樹脂、及びポリアリレート樹脂等を単独または2種以上組み合わせて使用し得る。

#### 【0065】

更に、目的に応じて、顔料や染料、熱安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、滑剤、可塑剤、難燃剤、及び帯電防止剤等の添加剤を添加することができる。

#### 【0066】

本発明で得られる熱可塑性樹脂組成物は、射出成形や熱プレス成形で成形しても良く、ブロー成形にも使用できる。得られる成形品は外観に優れ、機械的特性や耐熱変形性等に優れる為、例えば、自動車部品、家庭用電気製品部品、家庭日用品、包装資材、その他一般工業用資材に好適に用いられる。

#### 【0067】

##### 【実施例】

以下実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

#### 【0068】

実施例、及び比較例で使用する主要原料を以下にまとめて示す。尚、特に断らない場合は、原料の精製は行っていない。



## (原料)

- ・ ポリアミド樹脂A (ナイロン6) : ユニチカナイロン6 A1030BRL (ユニチカ (株) 社製)
- ・ ポリアミド樹脂B (ナイロン66) : ユニチカナイロン66 A125N (ユニチカ (株) 社製)
- ・ ポリアミド樹脂C (ナイロンMXD6) : レニー6002 (三菱エンブラ (株) 社製)
- ・ スチレン系樹脂D (ABS樹脂) : (参考例1記載の方法で得られた樹脂)
- ・ スチレン系樹脂E (スチレン-メタクリル酸共重合体) : G-9001 (旭化成 (株) 社製)
- ・ ポリフェニレンエーテル樹脂 (PPE) : IUPIACE YPX-100L (三菱エンブラ (株) 社製)

## (参考例1)

攪拌機及び還流冷却器の設置された反応缶に、窒素気流中で下記の物質を仕込んだ。水 250 部 ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート 0.4 部 硫酸第一鉄 0.0025 部 エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム 0.01 部 ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム 2.0 部 60℃に加熱攪拌後、表1に示す割合の単量体混合物を開始剤のキュメンハイドロパーオキシサイド、重合度調節剤のt-ブチルメルカプタンとともに6時間かけて連続的に滴下添加した。滴下終了後、更に60℃で1時間攪拌を続け、重合を終了させ、不飽和カルボン酸含有共重合体 (い) を得た。

【0069】

【表1】

		参考例
		不飽和カルボン酸含有共重合体(い)
ビニル系単量体(%)	$\alpha$ -MeSt	75
	AN	20
	MAA	5
CHP	(重量部)	0.3
t-DM	(重量部)	0.5

(表中の略号は、 $\alpha$ -MeSt :  $\alpha$ -メチルスチレン、AN : アクリロニトリル、MAA : メタクリル酸、CHP : キュメンヒドロパーオキシド、t-DM : t-ドデシルメルカプタンを示す。)

つぎに、攪拌機及び還流冷却器の設置された反応缶に、窒素気流中で下記の物質を仕込んだ。水 250 部 過硫酸カリウム 0.5 部 ブタジエン 100 部 t-ドデシルメルカプタン 0.3 部 不均化ロジン酸ナトリウム 3.0 部 重合温度 60℃で重合し、ブタジエンの重合率が80%になった時点で重合を停止して未反応ブタジエンを除去し、ゴム状重合体であるポリブタジエンのラテックス(X)を得た。この時ポリブタジエンゴムの平均粒子径は0.30  $\mu$ mであった。

## 【0070】

さらに、攪拌機及び還流冷却器の設置された反応缶に、窒素気流中で下記の物質を仕込んだ。水 250 部 ナトリウムホルムアルデヒドスルホンキシレート 0.4 部 硫酸第一鉄 0.0025 部 エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム 0.01 部 ポリブタジエン〔上記で得られた(X)〕 表2に記載の量 60℃に加熱攪拌後、表2に示す割合の単量体混合物を開始剤のキュメンヒドロパーオキシド、重合度調節剤のt-ドデシルメルカプタンとともに5時間かけて連

続的に滴下添加した。滴下終了後、更に 60℃で 1 時間攪拌を続け、重合を終了させ、グラフト共重合体 (ろ) を得た。

【0071】

【表 2】

		参考例 グラフト共重合体(ろ)
ポリブタジエン(X)	(%)	70
ビニル系単量体(%)	St	10
	MMA	20
CHP	(重量部)	0.3
t-DM	(重量部)	0.2

(表中の略号は、St : スチレン MMA : メチルメタクリレートを示す。)  
 上記で得られた不飽和カルボン酸含有共重合体 (い)、グラフト共重合体 (ろ) のラテックスを表 3 に示す割合で均一に混合し、フェノール系抗酸化剤を加え、塩化マグネシウム水溶液で凝固したのち、水洗、脱水、乾燥し、ABS 樹脂を得た。

【0072】

【表 3】

	参考例 スチレン系樹脂D
不飽和カルボン酸含有共重合体(い) (重量部)	64
グラフト共重合体(ろ) (重量部)	36

- ・膨潤性雲母F：ソマシフME100（コープケミカル（株）社製）
  - ・ポリエーテル化合物G：ビスオール18EN（東邦化学（株）社製）
  - ・ポリエーテル化合物H：ビスオール20PN（東邦化学（株）社製）
- （分散状態の測定）

凍結切片法で得た厚み50～100 $\mu$ mの超薄切片を用いた。透過型電子顕微鏡（日本電子JEM-1200EX）を用い、加速電圧80kVで倍率4万～100万倍で膨潤性雲母の分散状態を観察撮影した。TEM写真において、100個以上の分散粒子が存在する任意の領域を選択し、層厚、層長、粒子数（[N]値）、等価面積円直径[D]を、目盛り付きの定規を用いた手計測またはインタークエスト社の画像解析装置PIASIIIを用いて処理する事により測定した。

## 【0073】

等価面積円直径[D]はインタークエスト社の画像解析装置PIASIIIを用いて処理する事により測定した。

## 【0074】

[N]値の測定は以下のようにして行った。まず、TEM像上で、選択した領域に存在する膨潤性雲母の粒子数を求める。これとは別に、膨潤性雲母に由来する樹脂組成物の灰分率を測定する。上記粒子数を灰分率で除し、面積100 $\mu$ m<sup>2</sup>に換算した値を[N]値とした。平均層厚は個々の膨潤性雲母の層厚の数平均値、最大層厚は個々の膨潤性雲母の層厚の中で最大の値とした。分散粒子が大きく、TEMでの観察が不適當である場合は、光学顕微鏡（オリンパス光学（株）製の光学顕微鏡BH-2）を用いて上記と同様の方法で[N]値を求めた。ただ

し、必要に応じて、サンプルはLINKAM製のホットステージTHM600を用いて250～270℃で溶融させ、溶融状態のままで分散粒子の状態を測定した。平均アスペクト比は個々の膨潤性雲母の層長と層厚の比の数平均値とした。板状に分散しない分散粒子のアスペクト比は、長径／短径の値とした。ここで、長径とは、顕微鏡像等において、対象となる粒子の外接する長方形のうち面積が最小となる長方形を仮定すれば、その長方形の長辺を意図する。また、短径とは、上記最小となる長方形の短辺を意図する。

(曲げ特性)

本発明の熱可塑性樹脂組成物を乾燥(90℃、10時間)した。型締圧75tの射出成形機を用い、樹脂温度240～300℃(ナイロン6:240℃、ナイロン66:260℃、MXD6:280℃)で、寸法約10×100×6mmの試験片を射出成形した。ASTM D-790に従い、得られた試験片の曲げ強度および曲げ弾性率を測定した。

(荷重たわみ温度)

曲げ特性で用いた試験片と同じ試験片を用いた。ASTM D-648に従い、得られた試験片に0.45MPaの荷重たわみ温度を測定した。

(反り)

本発明の熱可塑性樹脂組成物を乾燥(90℃、10時間)した後、樹脂温度240～300℃(ナイロン6:240℃、ナイロン66:260℃、MXD6:280℃)の条件で、寸法約120×120×1mmの平板状試験片を射出成形した。平面上に上記の平板状試験片を置き、試験片の4隅の内、1カ所を押さえ、残り3隅の内、平面からの距離が最も大きい値をノギス等で測定した。4隅それぞれを押さえ、得られた反り値の平均値を求めた。

(中心線平均粗さ)

上記の試験片を用い、東京精密(株)製の表面粗さ計surfcom1500Aを用いて、中心線粗さを測定した。

(灰分率)

JIS K 7052に準じ、膨潤性雲母に由来する熱可塑性樹脂組成物の灰分率を測定した。

## (B法フロー)

本発明の熱可塑性樹脂組成物を乾燥（90℃、10時間）した。島津製作所（株）のフローテスターを用い、温度280℃、荷重100kgの条件で5分および15分後のB法フロー値を測定した。5分と15分のフロー値の変化が少ないほど熔融安定性に優れている。

## (ヒケ評価)

本発明のポリアミド樹脂組成物を乾燥（90℃、10時間）した後、樹脂温度240～300℃（ナイロン6：240℃、ナイロン66：260℃、MXD6：280℃）の条件で、寸法φ約100×2.5mm厚の円形板の片面に厚み0.8、1.0、1.2、1.4、1.6、1.8×35×10mmのリブを円形板中心部より放射線状に6枚有する成形品を射出成形し、リブを有する面と反対側の平面にヒケが発生するかどうかを目視観察した。ヒケは成形体の厚みの偏肉と成形時の樹脂収縮により表面凹部として生じるため成形品外観を損なう。

## 【0075】

評価は、ヒケが発生しないリブの厚みで表し、リブ部厚みが大きいほどヒケが発生しやすい。

## (吸水率)

本発明のポリアミド樹脂組成物を乾燥（90℃、10時間）した後、樹脂温度240～300℃（ナイロン6：240℃、ナイロン66：260℃、MXD6：280℃）の条件で、ASTM 1号ダンベル試験片を得て、以下の評価を行った。

## 【0076】

得られた試験片をJIS K7209記載の方法に準じて、23℃蒸留水中にて24時間浸水後吸水率を測定した。

## (製造例1)

表4に示した重量比でイオン交換水、ポリエーテル化合物、膨潤性雲母を15～30分間混合した。その後、乾燥・粉体化してポリエーテル化合物で処理した膨潤性雲母（J-1～J-4）を得た。

## 【0077】

【表 4】

	粘土J-1	粘土J-2	粘土J-3	粘土J-4
水	100			
膨潤性雲母F	8	8	8	8
ポリエーテル化合物G	4	1.6	0.8	
ポリエーテル化合物H				2.5

数字の単位は重量部

(製造例 2)

表 5 に示した重量比でイオン交換水、膨潤性雲母、ポリビニルピロリドン (PVP)、メチルステアリルビス [PEG] アンモニウムクロライド (ライオン・アクゾ (株) のエソカード)、トリオクチルメチルアンモニウムクロライドを 15 ～ 30 分間混合した。その後、乾燥・粉体化した (K-1 ～ K-3)。

【0078】

【表 5】

	粘土K-1	粘土K-2	粘土K-3
水	100		
膨潤性雲母F	8	8	8
ポリビニルピロリドン	4		
メチルステアリルビス[PEG]アンモニウムクロライド		8	
トリオクチルメチルアンモニウムクロライド			4

数字の単位は重量部

(実施例 1～3、比較例 1～6)

表 6 に示す重量比のポリアミド A および、スチレン系樹脂 D またはスチレン系樹脂 D、ポリフェニレンエーテル樹脂、製造例 1 で得た膨潤性雲母 (J-2 および J-4)、製造例 2 で得た膨潤性雲母 (K-1～K-3) を二軸押出機 (日本製鋼 (株) 製、TEX 44) を用いて、混練初期からダイスまでの温度を 220～250℃ に設定し、熔融混練することにより熱可塑性樹脂組成物を得、評価した。結果を表 6 に示す。

【0079】

表 6 より、PVP やアンモニウム塩で処理した膨潤性雲母では補強効果は十分ではなく、反りの改善効果はほとんど無く、加工温度での劣化も激しかった。

【0080】

また、未処理の膨潤性雲母では、補強効果は十分ではなく、反りの改善効果はほとんど無く、表面性を著しく悪化させる。スチレン系樹脂を用いていないものは、ヒケ性や吸水率が劣る。スチレン系樹脂の代わりにポリフェニレンエーテル樹脂を用いたものは優れた表面性が得られない。

(比較例 7)

5000 g の  $\epsilon$ -カプロラクタム、1100 g の水、550 g の膨潤性雲母を加圧できる反応機に入れ、攪拌しながら 250℃ に昇温した。水蒸気を放出しながら反応機内の圧力を 4 kg/cm<sup>2</sup>～15 kg/cm<sup>2</sup> にした。ついで、圧力を約 2 kg/cm<sup>2</sup>、温度をを約 260℃ にした。以上の条件で重合法によって、膨潤性雲母を約 10% 含むポリアミド組成物の重合を試みた。ところが、重合の途中で反応機の攪拌機にかかるモーター負荷電流値が不安定になり、ついには過負荷で攪拌不能となったので、重合を中断した。すなわち、重合法ではポリアミド組成物を重合で得ようと試みたが、熔融粘度が増加したために重合できなかった。

【0081】



【表6】

		実施例			比較例						
		1	2	3	1	2	3	4	5	6	7
重量部		55	55	55	100	55	55	55	55	55	55
ポリアミドA		45	45	45							
スチレン系樹脂D											
スチレン系樹脂E											
ポリフェニレンエーテル											
粘土J-2		8	9	8	8	8	45				
粘土J-4											
粘土K-1								10			
粘土K-2									14		
粘土K-3										10	
膨潤性窒素F											
灰分率		6.2	6.3	6.2	6.2	6.2	6.1	6.1	6.1	6.1	6.5
[D] ≤ 3000Å の比率		90	83	87	93	90	0	6	15	3	※※※
[D] の平均値		1010	1240	1090	980	1030	24900	10800	5200	14300	※※※
分散粒子数[N]		137	110	131	141	142	3	9	28	8	※※※
平均アスペクト比		127	111	130	142	129	1.5(*1)	7	8	4(*1)	※※※
平均層厚		83	98	85	80	82	約2万(*2)	880	580	約3000(*2)	※※※
最大層厚		400	410	360	330	390	約70万(*3)	4800	2400	約1万(*3)	※※※
曲げ弾性率		3800	3800	3900	4300	4000	2800	※	2650	2800	※※※
曲げ強度		110	106	111	118	115	87	※	45	75	※※※
荷重たわみ温度		163	158	159	192	168	132	※	125	136	※※※
反り		0.8	1.1	0.7	1.6	0.8	4.2	※	3.7	3.9	※※※
中心線平均粗さ		3.0	4.0	3.0	4	260	190	※	92	220	※※※
B法フロ一値		16	18	29	30	10	15	※※	82	62	※※※
5分後		16	18	28	29	10	15	※※	※※	※※	※※※
15分後											※※※
ヒゲ評価		1.6	1.6	1.6	0.8	1.6	1.4	※	1.6	1.6	※※※
吸水率		0.8	0.8	0.8	1.9	0.8	0.8	※	1.0	0.8	※※※
備考		溶融混練	溶融混練	溶融混練	溶融混練	溶融混練	溶融混練	溶融混練	溶融混練	溶融混練	重合

※：溶融化工時の劣化が激しいため、測定に使用できる試験片は成形できなかった。  
 ※※：劣化が激しいため、測定できなかった。  
 ※※※：溶融粘度が増加したので、反応槽の攪拌モーターが過負荷になり、重合を中断した。

(\*)1：板状に分散しなかったため、分散粒子の長径／短径比とした。  
 (\*2)：板状に分散しなかったため、分散粒子の短径の数平均値とした。  
 (\*3)：板状に分散しなかったため、分散粒子の短径の最大値とした。

(比較例 8 ~ 10)

表 7 に示す重量比のポリアミド A、スチレン系樹脂 D、タルク、マイカ、ガラス繊維強化材を実施例 1 と同様に熔融混練し、評価した。結果を表 7 に示す。

【0082】

【表 7】

		比較例		
		8	9	10
ポリアミド A	重量部	55	55	55
スチレン系樹脂 D		45	45	45
タルク		6.5	6.5	6.5
マイカ				
ガラス繊維				
灰分率	wt%	6.1	6.1	6.1
[D] ≤ 3000 Å の比率	%	0	0	測定せず
[D] の平均値	Å	24200	52000	↑
分散粒子数 [N]	個 / wt% · 100 μ <sup>2</sup>	5	1	↑
平均アスペクト比	—	1.5(*1)	2.0(*1)	↑
平均層厚	Å	約 3 万(*2)	約 5 万(*2)	↑
最大層厚	Å	約 90 万(*3)	約 120 万(*3)	↑
曲げ弾性率	MPa	2650	2800	3800
曲げ強度	MPa	95	102	115
荷重たわみ温度	°C	132	128	155
反り	mm	3.8	4.3	7.5
中心線平均粗さ	nm	230	410	650
ヒケ評価	mm	2	2	2
吸水率	%	0.8	0.9	0.8

(\*1): 板状に分散しなかったため、分散粒子の長径／短径比とした。

(\*2): 板状に分散しなかったため、分散粒子の短径の数平均値とした。

(\*3): 板状に分散しなかったため、分散粒子の短径の最大値とした。

表 7 より、従来から用いられているタルクやマイカの補強効果、耐熱性、反りの改善効果は十分でなく、表面性を著しく損なう。ガラス繊維を添加すれば耐熱性、補強効果は得られるが、反りの改善効果は十分でなく、表面性を著しく損なう。従って、比較例 8 ～ 10 はバランスに優れるものは得られなかった。

(実施例 4 ～ 7)

表 8 に示す重量比のポリアミド A およびスチレン系樹脂 D、製造例 1 で得た膨潤性雲母を二軸押出機（日本製鋼（株）製、TEX 44）を用いて熔融混練することによりポリアミド樹脂組成物を得、評価した。結果を表 8 に示す。

【0083】

【表 8】

		実施例			
		4	5	6	7
ポリアミドA	重量部  wt%	55	55	55	70
ポリスチレン系樹脂D		45	45	45	30
粘土J-2		5	12	17	12
灰分率		4.0	8.9	12.1	8.9
[D] ≤ 3000 Å の比率	%	92	85	77	89
[D] の平均値	Å	1000	1210	1420	1010
分散粒子数[N]	個 / wt%・100 μ <sup>2</sup>	140	129	114	138
平均アスペクト比	—	138	140	112	142
平均層厚	Å	83	88	112	81
最大層厚	Å	340	330	480	330
曲げ弾性率	MPa	3200	4200	4800	4600
曲げ強度	MPa	102	119	123	120
荷重たわみ温度	°C	155	165	171	175
反り	mm	0.9	0.5	0.5	1.0
中心線平均粗さ	nm	2.5	3.2	4.3	2.0
ヒケ評価	mm	1.6	1.6	1.8	1.6
吸水率	%	0.8	0.8	0.7	1.2

(実施例 8 ~ 11)

表 9 に示す重量比のポリアミド B およびスチレン系樹脂 D、製造例 1 で得た膨潤性雲母を二軸押出機（日本製鋼（株）製、TEX 44）を用いて、混練初期からダイスまでの温度を 230℃～260℃に設定し、溶融混練することにより熱可塑性樹脂組成物を得、評価した。結果を表 9 に示す。

【0084】

【表 9】

		実施例			
		8	9	10	11
ポリアミドB	重量部	60	60	60	60
ポリスチレン系樹脂D		40	40	40	40
粘土J-1		10	8	7	9
粘土J-2					
粘土J-3					
粘土J-4					
灰分率	wt%	6.1	6.2	5.9	6.3
[D] ≤ 3000 Å の比率	%	90	81	72	40
[D] の平均値	Å	1100	1430	1930	3880
分散粒子数[N]	個/wt%・100 μ <sup>2</sup>	141	100	80	49
平均アスペクト比	—	140	109	101	53
平均層厚	Å	82	105	139	310
最大層厚	Å	310	450	610	1390
曲げ弾性率	MPa	4000	4000	3900	3800
曲げ強度	MPa	113	112	110	103
荷重たわみ温度	°C	188	183	179	172
反り	mm	0.7	0.9	1.0	1.5
中心線平均粗さ	nm	3.5	4.0	4.0	6.0
ヒケ評価	mm	1.8	1.8	1.8	1.6
吸水率	%	0.5	0.5	0.5	0.5

(比較例 11 ~ 13)

表 10 に示す重量比のポリアミドB およびスチレン系樹脂D、タルク、マイカ、ガラス繊維強化材を実施例 1 と同様に熔融混練し、評価した。結果を表 10 に示す。

【0085】

【表10】

		比較例		
		11	12	13
ポリアミドB	重量部	60	60	60
ポリスチレン系樹脂A		40	40	40
タルク		6.5	6.5	6.5
マイカ ガラス繊維				
灰分率	wt%	6.1	6.1	6.1
[D] ≤ 3000 Å の比率	%	0	0	測定せず
[D] の平均値	Å	24500	53000	↑
分散粒子数[N]	個/wt%・100 μ <sup>2</sup>	5	2	↑
平均アスペクト比	—	1.5(*1)	2.0(*1)	↑
平均層厚	Å	約3万(*2)	約5万(*2)	↑
最大層厚	Å	約90万(*3)	約110万(*3)	↑
曲げ弾性率	MPa	2700	3100	4000
曲げ強度	MPa	97	123	135
荷重たわみ温度	℃	148	147	167
反り	mm	3.9	4.2	8
中心線平均粗さ	nm	210	430	710
ヒケ評価	mm	1.60	1.60	1.60
吸水率	%	0.5	0.5	0.5

(\*2): 板状に分散しなかったので、分散粒子の短径の数平均値とした。

(\*3): 板状に分散しなかったので、分散粒子の短径の最大値とした。

表10より、従来から用いられているタルクやマイカの補強効果、耐熱性、反りの改善効果は十分でなく、表面性を著しく損なう。ガラス繊維を添加すれば耐熱性、補強効果は得られるが、反りの改善効果は十分でなく、表面性を著しく損なう。従って、比較例11～13はバランスに優れるものは得られなかった。

(実施例12、比較例14)

表11に示す重量比のポリアミドCおよびスチレン系樹脂D、製造例1で得た膨潤性雲母あるいはタルクを二軸押出機（日本製鋼（株）製、TEX44）を用いて、混練初期からダイスまでの温度を280℃～300℃に設定し、溶融混練することにより熱可塑性樹脂組成物を得、評価した。結果を表11に示す。

【0086】

【表 11】

		実施例	比較例
		12	14
ポリアミドC	重量部	55	55
スチレン系樹脂D		45	45
粘土J-2		8	
タルク			6.5
灰分率	wt%	6.2	6.1
[D] ≤ 3000 Å の比率	%	102	0
[D] の平均値	Å	1320	24000
分散粒子数 [N]	個 / wt% · 100 μ <sup>2</sup>	120	5
平均アスペクト比	—	125	1.5(*1)
平均層厚	Å	100	約3万(*2)
最大層厚	Å	410	約90万(*3)
曲げ弾性率	MPa	5700	3900
曲げ強度	MPa	153	129
荷重たわみ温度	°C	171	139
反り	mm	0.6	4.5
中心線平均粗さ	nm	6	250
ヒケ評価	mm	1.60	1.40
吸水率	%	0.3	0.3

(\*1): 板状に分散しなかったので、分散粒子の長径／短径比とした。

(\*2): 板状に分散しなかったので、分散粒子の短径の数平均値とした。

(\*3): 板状に分散しなかったので、分散粒子の短径の最大値とした。

表 11 より、従来から用いられているタルクの補強効果、反り改善の効果は十分ではなく、表面性が損なわれる。

【0087】

【発明の効果】

以上詳述したように、本発明のポリエーテル化合物で処理された膨潤性雲母は、熱可塑性樹脂組成物中で均一微分散し、寸法安定性、表面外観（表面性、低ヒケ性）が良好で、かつ機械的特性や耐熱性を高め、物性のバランスに優れる熱可塑性樹脂組成物が提供される。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 成形後の反りが抑制され、成形品の表面外観（表面性、低ヒケ性）が良好でかつ機械的特性や耐熱性が高く、各種物性のバランスに優れる熱可塑性樹脂組成物およびその製造方法を提供すること。

【解決手段】 ポリアミド樹脂およびスチレン系樹脂、ビスフェノール構造を有するポリエーテル化合物で処理された膨潤性雲母を含有する系を混練する事によって得られる熱可塑性樹脂組成物、およびポリアミド樹脂とスチレン系樹脂、ポリエーテル化合物とを溶融混練する事を特徴とする熱可塑性樹脂組成物の製造方法。

【選択図】 なし

特願 2002-301567

出願人履歴情報

識別番号

[000000941]

1. 変更年月日

1990年 8月27日

[変更理由]

新規登録

住所

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

氏名

鐘淵化学工業株式会社



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☒ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**